

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 610 764 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94101357.5**

(22) Anmeldetag: **31.01.94**

(51) Int. Cl.⁵: **A01N 47/12, //(A01N47/12, 47:04,37:34,47:14,47:26,43:66, 59:20,37:38,43:32,47:34,47:12, 57:12,37:46,43:76,43:40,43:54, 37:50,43:653,43:82,47:32)**

(30) Priorität: **12.02.93 DE 4304172**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.08.94 Patentblatt 94/33

(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL PT

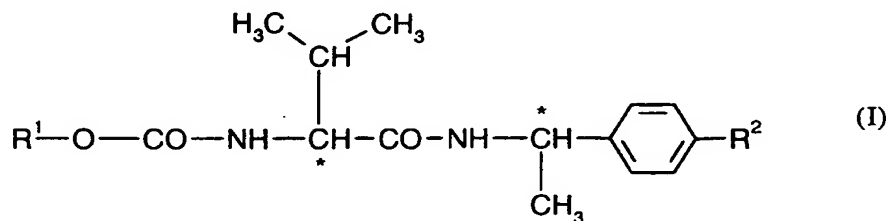
(71) Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder: **Dehne, Heinz-Wilhelm, Dr. habil.**
Krischer Strasse 81
D-40789 Monheim (DE)
Erfinder: **Brandes, Wilhelm, Dr.**
Elchendorffstrasse 3
D-42799 Leichlingen (DE)
Erfinder: **Kuck, Karl-Heinz, Dr.**
Pastor-Löh-Strasse 30a
D-40764 Langenfeld (DE)
Erfinder: **Seitz, Thomas, Dr.**
Rietherbach 10b
D-40764 Langenfeld (DE)

(54) **Fungizide Wirkstoffkombinationen.**

(57) Beschrieben werden neue Wirkstoffkombinationen aus Valinamid-Derivaten der Formel (I)



in welcher

R¹ und R² die in der Beschreibung angegebene Bedeutung hat,

mit bekannten fungiziden Wirkstoffen sowie deren Verwendung zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen.

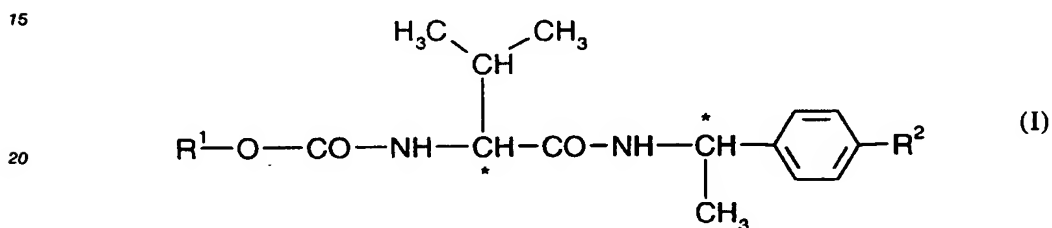
EP 0 610 764 A1

Die vorliegende Anmeldung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die aus Valinamid-Derivaten einerseits und weiteren bekannten fungiziden Wirkstoffen andererseits bestehen und sehr gut zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen geeignet sind.

Es ist bereits bekannt, daß Valinamid-Derivate fungizide Eigenschaften besitzt (vgl. EP-A 472 996). Die 5 Wirksamkeit dieses Stoffes ist gut; sie läßt jedoch bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Ferner ist schon bekannt, daß zahlreiche Azol-Derivate, aromatische Carbonsäure-Derivate, Morpholin-Verbindungen und andere Heterocyclen zur Bekämpfung von Pilzen eingesetzt werden können (vgl. K.H. Büchel "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung" Seiten 87, 136, 140, 141 und 146 bis 153, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977). Die Wirkung der betreffenden Stoffe ist aber bei niedrigen Aufwandsmengen nicht immer befriedigend.

Es wurde nun gefunden, daß die neuen Wirkstoffkombinationen aus Valinamid-Derivaten der allgemeinen Formel (I)



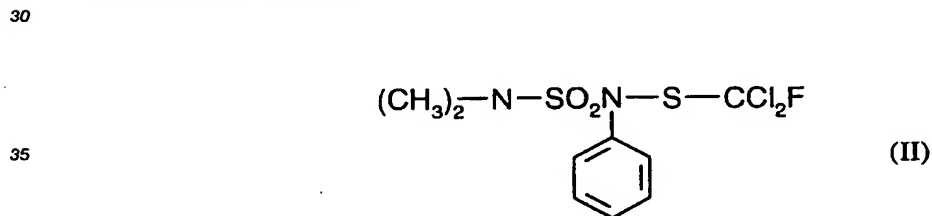
25 in welcher

R¹ für i-Propyl oder s-Butyl und

R² für Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy steht,

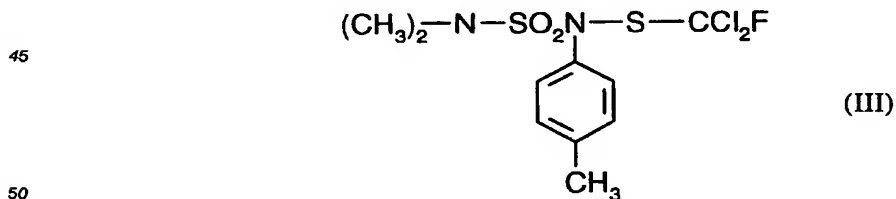
und

(A) Dichlofluanid der Formel



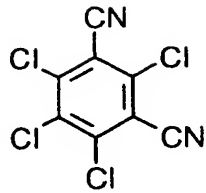
40 und/oder

(B) Tolyfluanid der Formel



und/oder

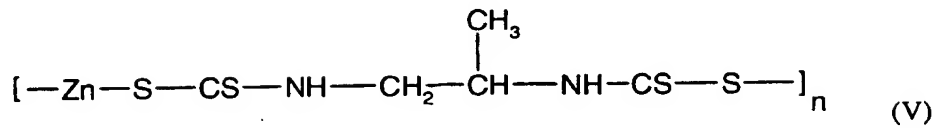
(C) Tetrachlor-isophthalo-dinitril der Formel



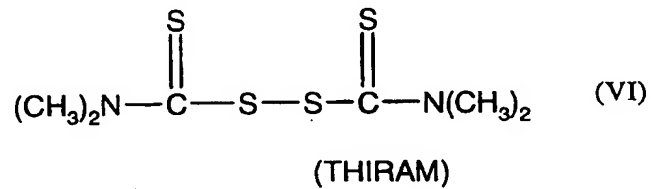
(IV)

(CHLOROTHALONIL)

und/oder
(D) Propineb der Formel



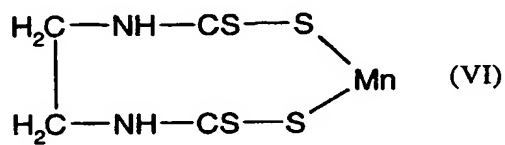
und/oder
(E) Tetramethyl-thiuram-disulfid der Formel



(VI)

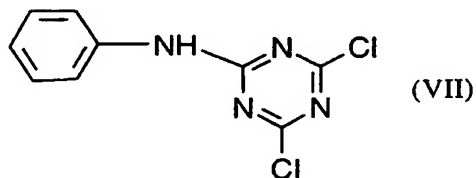
(THIRAM)

und/oder
(F) Mancozeb der Formel



(VI)

und/oder
(G) Dyrene der Formel

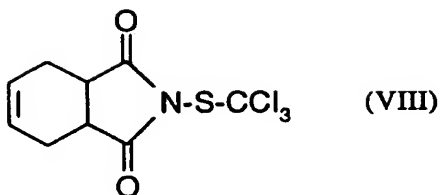


(VII)

und/oder
(H) Kupfer-Oxychloride
und/oder
(I) Captan der Formel

5

10

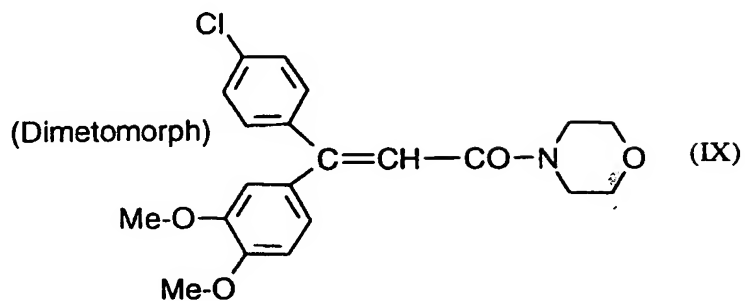


15

und/oder
(K) einem Morpholin-Derivat der Formel

20

25

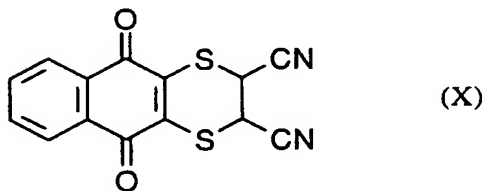


30

und/oder
(L) Dithianon der Formel

35

40

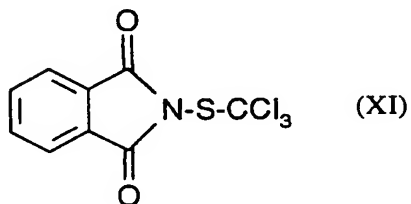


45

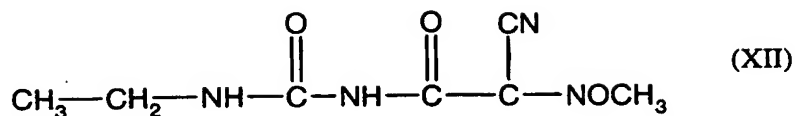
und/oder
(M) Phaltan der Formel

50

55



und/oder
(N) Cymoxanil der Formel

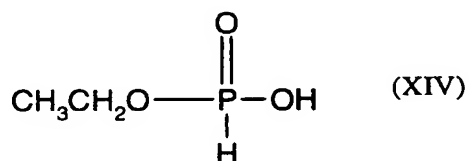


und/oder
(O) Propamocarb der Formel

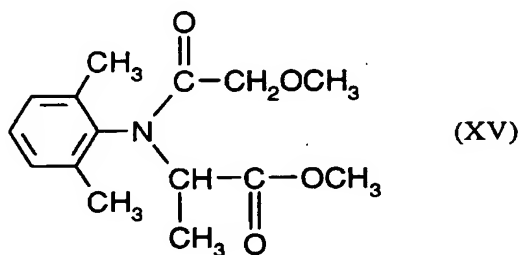


bzw. dessen Hydrochlorid
und/oder

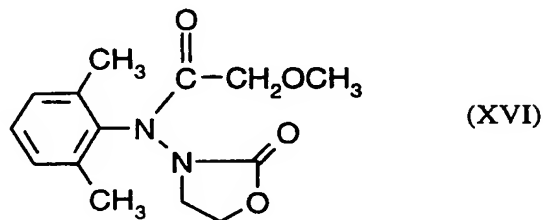
(P) Fosetyl der Formel



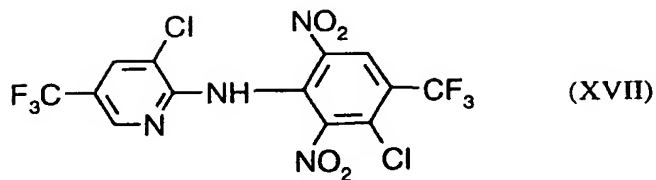
bzw. dessen Aluminium-Addukt
und/oder
(Q) Metalaxyl der Formel



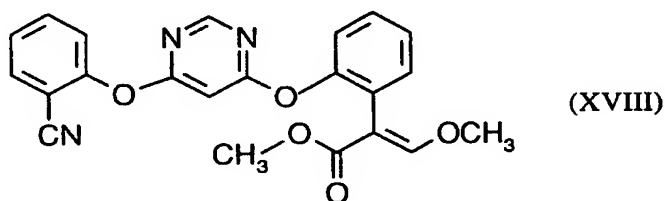
und/oder
(R) Oxadixyl der Formel



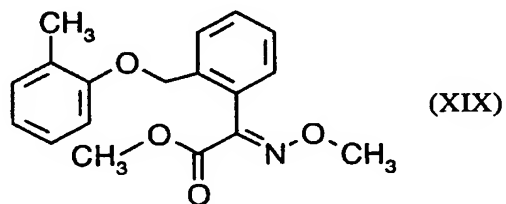
und/oder
(S) Fluazinam der Formel



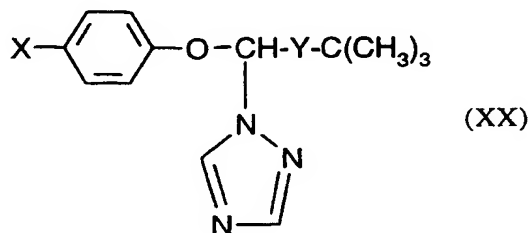
und/oder
(T) Methoxyacrylate wie
15 Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylat der Formel



und/oder
(U) Methoximinoacetate wie
30 Methyl-(E)-methoximino[α-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat der Formel

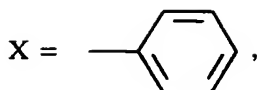


und/oder
(V) Furalaxyl Δ Methyl-N-(2-furoyl)-N-(2,6-xylyl)-alanin
45 und/oder
(W) Azole der Formel



I X = Cl, Y = -CH(OH)- (Triadimenol)

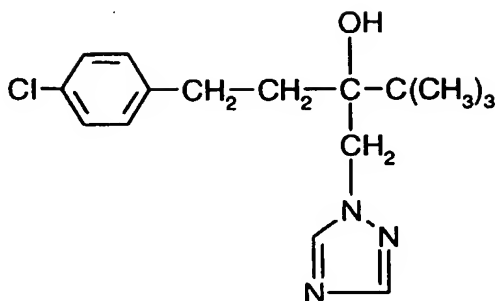
II



Y = -CH(OH)- (Bitertanol)

III X = Cl, Y = -CO- (Triadimefon)

IV Tebuconazole der Formel



und/oder

(X) Etridiazole Δ 3-Trichlormethyl-5-ethoxy-1,2,4-thiadiazol

und/oder

(Y) Pencycuron Δ 1-(4-Chlorbenzyl)-1-cyclopentyl-3-phenylharnstoff

sehr gute fungizide Eigenschaften besitzen.

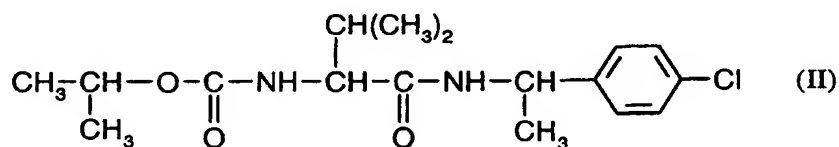
Überraschenderweise ist die fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe. Es liegt ein nicht vorhersehbarer echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung.

Aus der Strukturformel für die Wirkstoffe der Formel (I) ist ersichtlich, daß die Verbindungen zwei asymmetrisch substituierte Kohlenstoffatome aufweisen. Das Produkt kann daher als Gemisch von verschiedenen Isomeren oder auch in Form eines einzigen Isomeren vorliegen.

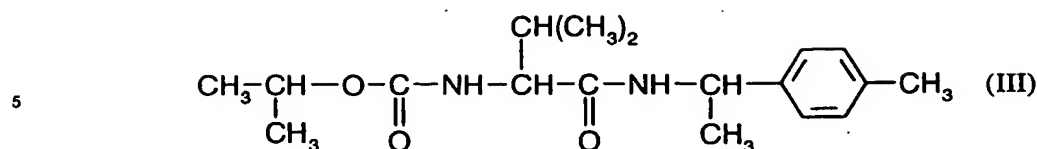
Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind Verbindungen in denen der Aminosäureteil aus i-Propyloxycarbonyl-L-valin oder sec-Butoxycarbonyl-L-valin gebildet wird und der Phenethylaminteil entweder racemisch ist oder die S(-)Konfiguration, insbesondere aber die R(+)-Konfiguration aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind die Verbindungen in denen R¹ für i-Propyl steht.

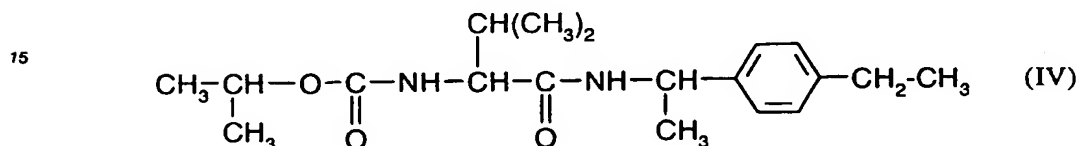
Insbesondere seien die Verbindungen [2-Methyl-1-[[[1-(4-chlorphenyl)ethyl]-amino]carbonyl]-propyl]-carbaminsäure-1-methylethylester der Formel (II)



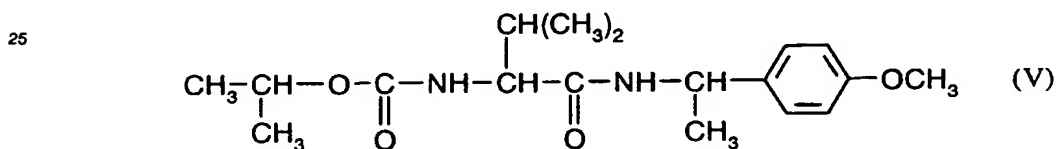
[2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)ethyl]amino]carbonyl]-propyl]-carbaminsäure-1-methylethylester der Formel (III)



10 [2-Methyl-1-[[[1-(4-ethylphenyl)ethyl]amino]carbonyl]-propyl]-carbaminsäure-1-methylethylester der Formel (IV)



20 und [2-Methyl-1-[[[1-(4-methoxyphenyl)ethyl]amino]carbonyl]-propyl]-carbaminsäure-1-methylethylester der Formel (V)



und deren Isomere, wie oben erwähnt, genannt.

Die Wirkstoffe der Formel (I) sind bekannt (vgl. EP-A-472 996).

Die in den erfindungsgemäßen Kombinationen außerdem vorhandenen fungiziden Wirkstoffe sind ebenfalls bekannt. Im einzelnen werden die Wirkstoffe in folgenden Publikationen beschrieben:

- 35 (A): K.H. Büchel "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung", Seite 141, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977;
 (B): K.H. Büchel, loc. cit., Seite 141 (G) S. 153
 (C): K.H. Büchel, loc. cit., Seite 146 (H) S. 122
 40 (D): K.H. Büchel, loc. cit., Seite 138 (I) S. 132, 140
 (E): K.H. Büchel, loc. cit., Seite 136 (K) EP-A-219 756
 (F): K.H. Büchel, loc. cit., Seite 137 (L) S. 145
 (G): K.H. Büchel, loc. cit., Seite 153
 (H): K.H. Büchel, loc. cit., Seite 122
 45 (I): K.H. Büchel, loc. cit., Seite 132
 (K): EP-A-219 756
 (L): K.H. Büchel, loc. cit., Seite 145
 (M): K.H. Büchel, loc. cit., Seite 140
 (O): DE 1 567 169
 50 (P): FR 2 254 276
 (Q): GB-1 500 581
 (R): GB-2 058 059
 (S): EP-031 257
 (T): Brighton Crop Protection Conference (1992) 5-6, 435-37
 55 (U): Brighton Crop Protection Conference (1992) 5-2, 403-05
 (V): GB-1 448 810
 (W): EP-0 040 345, DE 2 324 010, DE 2 201 063
 (X): US 3 260 588

(Y): DE 2 732 257

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten neben mindestens einem Wirkstoff der Formel (I) mindestens einen Wirkstoff von den Verbindungen der Gruppen (A) bis (U). Sie können darüber hinaus auch weitere fungizid wirksame Zumischkomponenten enthalten.

- 5 Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil an Wirkstoff der Formel (I).

10

1 bis	50 Gewichtsteile, vorzugsweise
2,5 bis	10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (A)

15

1 bis	50 Gewichtsteile, vorzugsweise
2,5 bis	10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (B)

20

1 bis	50 Gewichtsteile, vorzugsweise
1 bis	10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (C)

25

1 bis	50 Gewichtsteile, vorzugsweise
5 bis	20 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (D)

30

1 bis	200 Gewichtsteile, vorzugsweise
1 bis	100 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (E)

35

40

45

50

55

EP 0 610 764 A1

	1 bis	50 Gewichtsteile, vorzugsweise
	5 bis	20 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (F)
5		
	1 bis	200 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	100 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (G)
10		
	1 bis	200 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	50 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (H)
15		
	1 bis	100 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	50 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (I)
20		
	0,5 bis	10 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	5 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (K)
25		
	1 bis	50 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	20 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (L)
30		
	1 bis	50 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	20 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (M)
35		
	0,5 bis	20 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (N)
40		
	1 bis	100 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	50 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (O)
45		
	1 bis	50 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	20 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (P)
	0,5 bis	20 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (Q)
50		
	0,5 bis	20 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (R)
55		

	1 bis	20 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (S)
5		
	0,5 bis	20 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (T)
10		
	0,5 bis	20 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (U)
15		
	0,5 bis	20 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (V)
20		
	0,5 bis	20 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (W)
25		
	0,5 bis	20 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (X)
30		
	0,5 bis	20 Gewichtsteile, vorzugsweise
	1 bis	10 Gewichtsteile an Wirkstoff aus der Gruppe (Y).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen besitzen sehr gute fungizide Eigenschaften und lassen sich vor allem zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, wie Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes usw. einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich besonders gut zur protektiven Bekämpfung von Phytophthora infestans und Alternaria spec. an Tomaten und Kartoffel, sowie Plasmopara viticola an Weinrebe.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffkombinationen in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz,

Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyankobalt und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die Wirkstoffe der Formel (I) und die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in den Formulierungen in Mischung mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln oder Pflanzenwachstumsregulatoren.

Für solche Mischungen kommen beispielsweise infrage:

Fungizide:

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazole-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl) acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino [alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate, Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinal, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodin, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetate, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox, Guazatine, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer and Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfosax, Myclobutanil, Nickel dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperidin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triflorin, Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Othilanon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Abamectin, AG 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Ba β illus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufenacarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chloethoxyfos, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthion, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Enamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etofenprox, Etrimpfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocab, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lamda-cyhalothrin, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram, Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamdon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Primiphos A, Profenofos, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyraclofos, Pyraclophos, Pyradaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Quinalphos, RH 5992, Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos, Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xyltylcarb, YI 5301 / 5302, Zetamethrin.

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionen, Spritzpulver, lösliche Pulver und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstreichen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlammbeizen oder Inkrustieren.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001%.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10g benötigt.

Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-%, am Wirkungsort erforderlich.

Die gute fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der fungiziden Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Fungiziden immer dann vor, wenn die fungizide Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann (vgl. Colby, S.R., "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 15, Seiten 20-22, 1967) wie folgt berechnet werden:

Wenn

X den Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Konzentration von m ppm,

Y den Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Konzentration von n ppm,

E den erwarteten Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A und B in einer Konzentrationen von m und n ppm bedeutet,

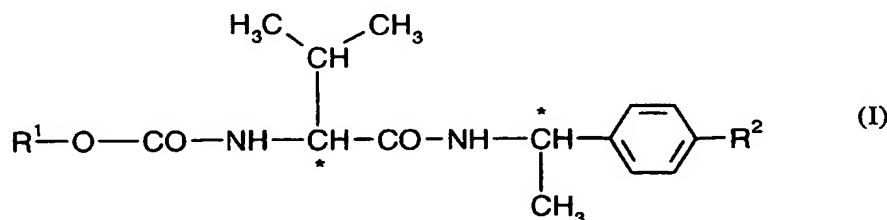
dann ist

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

Ist die tatsächliche fungizide Wirkung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muß der tatsächlich beobachtete Wirkungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Wirkungsgrad (E):

Patentansprüche

1. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Wirkstoffkombination bestehend aus einem Valinamid-Derivat der Formel (I)



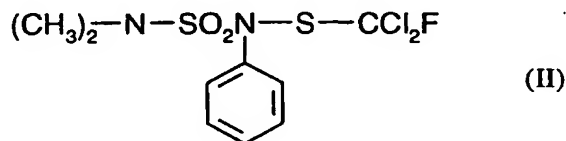
in welcher

R¹ für i-Propyl oder s-Butyl und

R² für Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy steht,

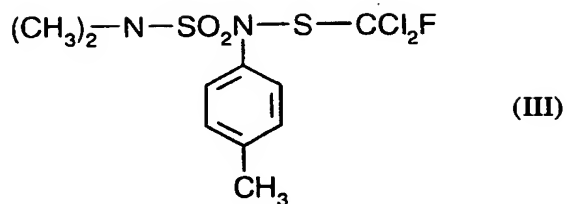
und

(A) Dichlofluanid der Formel

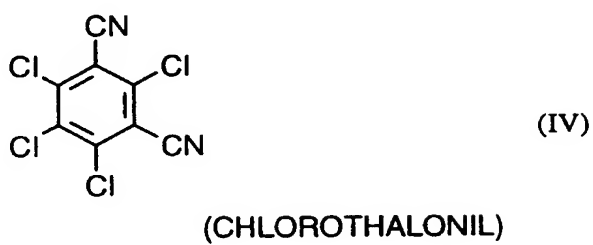


und/oder

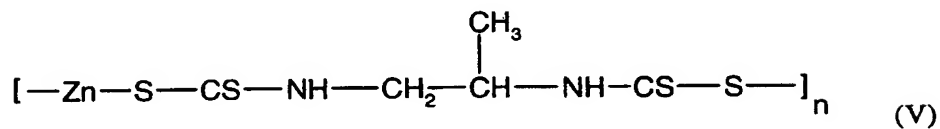
(B) Tolyfluanid der Formel



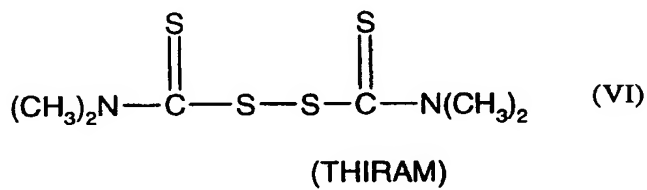
und/oder
(C) Tetrachlor-isophthalo-dinitril der Formel



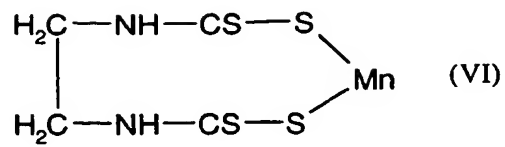
und/oder
(D) Propineb der Formel



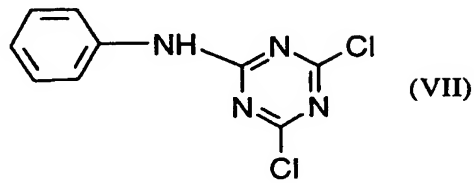
und/oder
(E) Tetramethyl-thiuram-disulfid der Formel



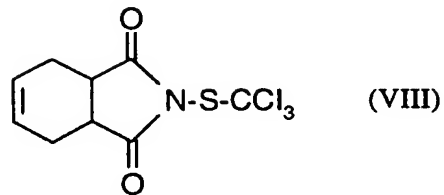
und/oder
(F) Mancozeb der Formel



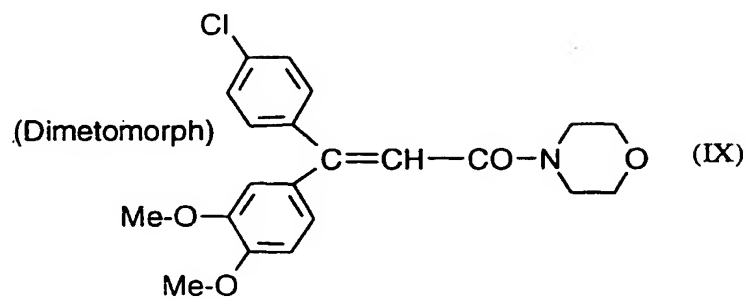
und/oder
(G) Dyrene der Formel



und/oder
(H) Kupfer-Oxychloride
und/oder
(I) Captan der Formel

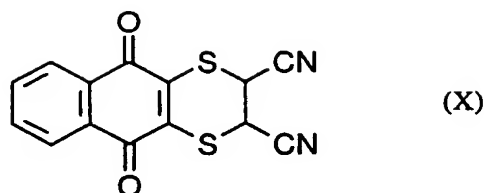


und/oder
(K) einem Morphin-Derivat der Formel



und/oder
(L) Dithianon der Formel

5

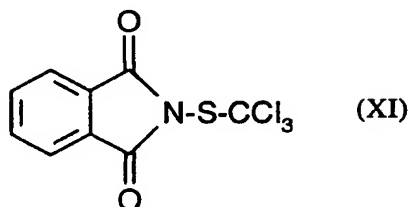


(X)

10

und/oder
(M) Phaltan der Formel

15



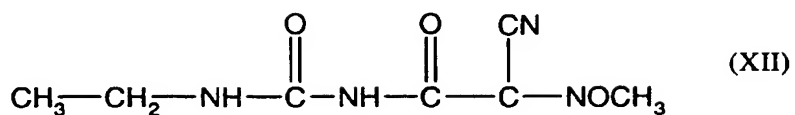
(XI)

20

25

und/oder
(N) Cymoxanil der Formel

30



(XII)

35

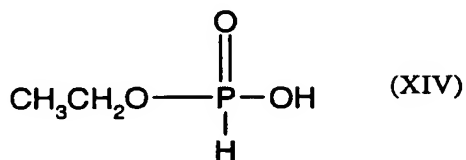
und/oder
(O) Propamocarb der Formel



40

bzw. dessen Hydrochlorid
und/oder
(P) Fosetyl der Formel

45



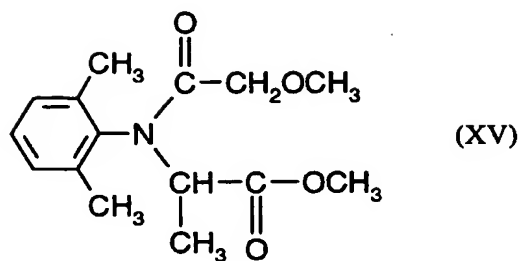
(XIV)

50

bzw. dessen Aluminium-Addukt
und/oder
(Q) Metalaxyl der Formel

55

5

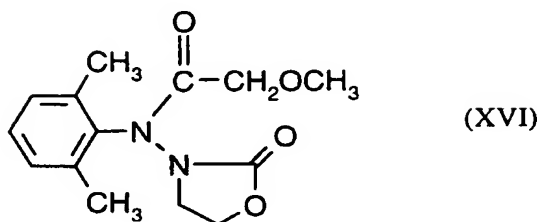


10

und/oder
(R) Oxadixyl der Formel

15

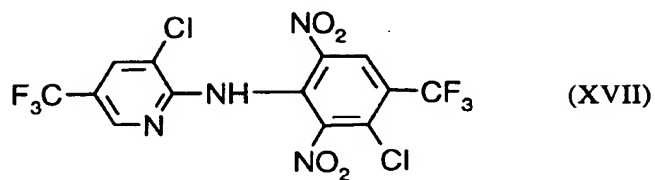
20



25

und/oder
(S) Fluazinam der Formel

30

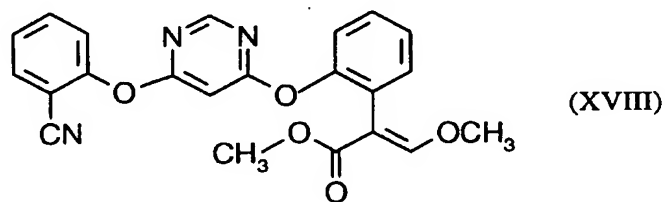


35

und/oder
(T) Methoxyacrylate wie
Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylat der Formel

40

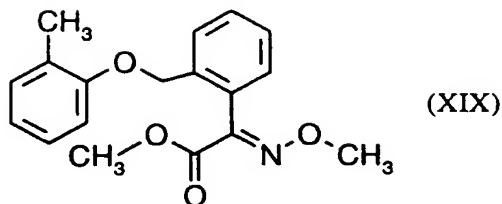
45



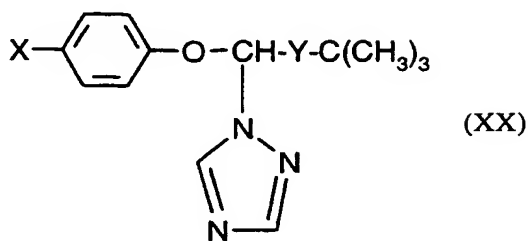
50

und/oder
(U) Methoximinoacetate wie
Methyl-(E)-methoximino[α-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat der Formel

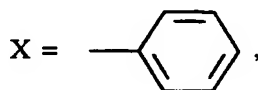
55



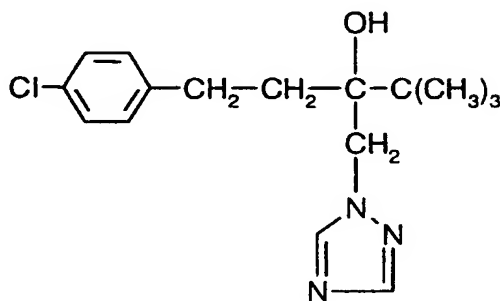
10 (V) Furalaxyl Δ Methyl-N-(2-furoyl)-N-(2,6-xylyl)-alanit
und/oder
(W) Azole der Formel



25 I X = Cl, Y = -CH(OH)- (Triadimenol)
II



35 Y = -CH(OH)- (Bitertanol)
III X = Cl, Y = -CO- (Triadimefon)
IV Tebuconazole der Formel



50 und/oder
(X) Etridiazole Δ 3-Trichlormethyl-5-ethoxy-1,2,4-thiadiazol
und/oder
(Y) Penaycuron Δ 1-(4-Chlorbenzyl)-1-cyclopentyl-3-phenylharnstoff

- 55 2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Wirkstoffkombinationen das Gewichts-
verhältnis von Wirkstoff der Formel (I)
- zu Wirkstoff der Gruppe (A) zwischen 1:1 und 1:50 liegt,
- zu Wirkstoff der Gruppe (B) zwischen 1:1 und 1:50 liegt,

EP 0 610 764 A1

- zu Wirkstoff der Gruppe (C) zwischen 1:1 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (D) zwischen 1:1 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (E) zwischen 1:1 und 1:200 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (F) zwischen 1:1 und 1:50 liegt,
 - 5 - zu Wirkstoff der Gruppe (G) zwischen 1:1 und 1:200 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (H) zwischen 1:1 und 1:200 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (I) zwischen 1:1 und 1:100 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (K) zwischen 1:0,5 und 1:10 liegt,
 - 10 - zu Wirkstoff der Gruppe (L) zwischen 1:1 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (M) zwischen 1:1 und 1:50 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (N) zwischen 1:0,5 und 1:20 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (O) zwischen 1:1 und 1:100 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (P) zwischen 1:1 und 1:50 liegt,
 - 15 - zu Wirkstoff der Gruppe (Q) zwischen 1:0,5 und 1:20 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (R) zwischen 1:0,5 und 1:20 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (S) zwischen 1:1 und 1:20 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (T) zwischen 1:0,5 und 1:20 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (U) zwischen 1:0,5 und 1:20 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (V) zwischen 1:0,5 und 1:20 liegt,
 - 20 - zu Wirkstoff der Gruppe (W) zwischen 1:0,5 und 1:20 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (X) zwischen 1:0,5 und 1:20 liegt,
 - zu Wirkstoff der Gruppe (Y) zwischen 1:0,5 und 1:20 liegt.
3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Wirkstoffkombinationen
25 gemäß Anspruch 1 auf die Pilze und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
4. Verwendung von Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen.
5. Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Wirkstoffkombina-
30 tionen gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 1357

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
D,A	EP-A-0 472 996 (BAYER AG) ----		A01N47/12 //(A01N47/12, 47:04,37:34, 47:14,47:26, 43:66,59:20, 37:38,43:32, 47:34,47:12, 57:12,37:46, 43:76,43:40, 43:54,37:50, 43:653,43:82, 47:32)
P,A	EP-A-0 550 788 (BAYER AG) ----		
A	EP-A-0 493 683 (AMERICAN CYANAMID COMPANY) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			A01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart	Abschließdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	10. Mai 1994		Donovan, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (04.91) (P04/00)